

ISSN 1561-8323 (Print)
ISSN 2524-2431 (Online)

УДК 535.016
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-1-29-36>

Поступило в редакцию 13.06.2018
Received 13.06.2018

В. Ф. Аскирка¹, И. Г. Мотевич¹, С. А. Маскевич², Н. Д. Стрекаль¹

¹*Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Республика Беларусь*

²*Международный государственный экологический институт имени А. Д. Сахарова
Белорусского государственного университета, Минск, Республика Беларусь*

РЕЗОНАНСНОЕ УСИЛЕНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК У ПОВЕРХНОСТИ ПЛАЗМОННЫХ ПЛЕНОК

(Представлено академиком С. В. Гапоненко)

Аннотация. Эффективное усиление сигнала флуоресценции хромофоров, адсорбированных непосредственно на плазмонные пленки (ПП), можно наблюдать в условиях сильного спектрального резонанса между плазмонным поглощением и поглощением хромофора. Указанный эффект, на первый взгляд, противоречит установленным механизмам полного тушения флуоресценции хромофоров при их адсорбции непосредственно на поверхность металла. Однако при определенных условиях усиление сигнала флуоресценции наблюдается как для неорганических, так и органических хромофоров. Для понимания эффекта и условий, при которых он может наблюдаться, мы предлагаем исходить из двух основополагающих факторов, определяющих вероятности квантовых переходов, – матричного элемента перехода, ответственного за наблюдаемое излучение, и плотности конечных состояний. Однако при определении матричного элемента перехода необходимо учитывать наличие нескольких хромофорных систем (адсорбированные хромофоры и локализованные плазмоны), способных поглощать возбуждающее излучение и еще одной плазмон-поляритонной системы, имеющей светоподобную природу и способной к излучению световых квантов, а также взаимодействие между ними, которое может быть описано в рамках обмена виртуальными фотонами. Учитывая, что расстояния между наночастицами намного меньше длины волны света и дипольное приближение не работает, мы предлагаем использовать квантовую концепцию обмена виртуальными фотонами в ближнем оптическом поле – «одетыми» фотонами. Эта концепция заимствована из физики элементарных частиц и уже хорошо адаптирована к проблемам нанопотоники М. Отсу. Второй фактор, который также может давать значительный вклад в усиление, – это модификация плотности как электронных, так и фотонных состояний – эффект, который предложен С. В. Гапоненко в качестве модели, ответственной за усиление гигантского комбинационного рассеяния света хромофоров в стоксовой и антистоксовой области вблизи наночастиц с плазмонными свойствами. В данной работе обсуждаются такие ключевые факторы, ответственные за усиление флуоресценции наночастиц CdSe/ZnS и эффективный обмен виртуальными фотонами, как размер наночастиц, расстояния между ними и наличие спектрального перекрытия, указывающего на возможность резонансных взаимодействий между плазмонами и хромофорами.

Ключевые слова: CdSe/ZnS наночастицы, плазмонный квантовый излучатель, взаимодействие в ближнем поле, усиление флуоресценции, «одетый» фотон

Для цитирования. Резонансное усиление флуоресценции квантовых точек у поверхности плазмонных пленок / В. Ф. Аскирка [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2019. – Т. 63, № 1. – С. 29–36. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-1-29-36>

Valiantsin F. Askirka¹, Inna G. Motevich¹, Sergei A. Maskevich², Natallia D. Strekal¹

¹*Yanka Kupala State University of Grodno, Grodno, Republic of Belarus*

²*International Sakharov Environmental Institute of the Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus*

RESONANT ENHANCEMENT OF THE NANOCRYSTALS FLUORESCENCE NEAR THE PLASMONIC FILM SURFACE

(Communicated by Academician Sergei V. Gaponenko)

Abstract. Effective enhancement of the fluorescence signal of chromophores adsorbed directly onto plasmonic films can be observed under conditions of strong spectral resonance between plasmon and chromophore absorptions. This effect seems to contradict the established mechanisms of complete quenching of the fluorescence of chromophores under their adsorption directly onto the metal surface. However, under certain conditions, enhancement of the fluorescence signal is observed for both inorganic and organic chromophores. To understand the effect and conditions of its observation, we propose to use the quantum concept of virtual photon exchange in the near optical field – dressed photons. This concept is borrowed from the physics of elementary particles and is already well adapted to the problems of nanophotonics by M. Otsu. In this paper, we discuss exclusively the key factors responsible for enhancement of fluorescence of CdSe/ZnS nanocrystals and the effective dressed photons exchange: the size of nanoparticles, the distance between them, and the presence of spectral overlap indicating the possibility of resonant interactions between plasmons and chromophores.

Keywords: CdSe/ZnS nanocrystals, plasmon quantum emitter, near-field coupling, fluorescence enhancement, dressed photon

For citation: Askirka V. F., Motevich I. G., Maskevich S. A., Strekal N. D. Resonant enhancement of the nanocrystals fluorescence near the plasmonic film surface. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2019, vol. 63, no. 1, pp. 29–36 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-1-29-36>

Введение. Конструкции современных и будущих нанотехнологических систем коммуникации должны быть реализованы с учетом того, что размеры отдельных фотонных устройств составляют сотни и десятки нанометров, что в пределах миниатюризации намного меньше длины волны света. Нанопотонные устройства для модуляции, передачи детектирования и записи сигнала должны быть оптимизированы для условий низкой мощности, высокой чувствительности (вплоть до одиночных фотонов), высокой плотности записи информации и скорости передачи сигнала. Скорость передачи сигнала в устройствах нанопотоники может быть сравнима со скоростью света. При этом наличие дифракционного предела при его распространении сильно ограничивает практическую реализацию нанопотонных устройств. Свет из дальнего поля должен быть предварительно «упакован» в экстремальные субдлинноволновые объемы ближнего поля за порогом дифракционного предела.

Исследования в этой области, в области нанопотоники и плазмоники открывают новые типы флуорофоров: плазмофоры и плекситоны. Данные типы флуорофоров, состоящие из металлических плазмонных частиц и хромофоров, будем называть плазмонными квантовыми излучателями (ПКИ). ПКИ – связанные системы металлических наночастиц и хромофоров, свойства которых нельзя в полной мере описать в рамках классической электродинамики и для которых применение классического дипольного приближения имеет существенные ограничения. Речь идет об ограничениях дипольного приближения на расстояниях намного меньших длины волны излучения в так называемом ближнем оптическом поле. ПКИ обеспечивают более эффективное взаимодействие с падающим излучением и, следовательно, позволяют получить более быстрый отклик на воздействие в сравнении с молекулами или квантовыми точками (КТ).

На самом деле до недавнего времени с использованием подходов классической электродинамики установлено, что усиление/тушение сигнала флуорофоров вблизи плазмонных субстратов включают два конкурирующих процесса: усиление локального поля и нерадиационный перенос энергии [1]. Эффективность этих двух процессов по-разному зависит от расстояния между флуорофором и плазмонными частицами [2; 3], что приводит к известным немонотонным зависимостям усиления/тушения оптического сигнала от расстояния между ними. Согласно этим представлениям при непосредственном контакте флуорофоров с плазмонными структурами их сигнал должен быть полностью потушен [4].

Нами получены экспериментальные данные, демонстрирующие возможность усиления флуоресценции КТ при их адсорбции на металлическую плазмонную пленку (ПП). Эти данные на первый взгляд противоречат более ранним наблюдениям и не могут найти своего объяснения в рамках подходов классической электродинамики. Однако наблюдаемое нами усиление флуоресценции хорошо согласуется с квантовыми представлениями о переносе энергии возбуждения в ближнем оптическом поле посредством обмена виртуальными фотонами – «одетыми» фотонами (ОФ). Концепция «одетого» фотона, перенесенная из физики элементарных частиц, уже хорошо описана М. Отсу [5] для прикладной нанопотоники. В рамках концепции «одетого» фотона ключевую роль играют размеры наночастиц и расстояния между ними, которые должны быть равны между собой и не превышать 100 нм.

Материалы и методы исследования. Плазмонные пленки серебра были приготовлены методом вакуумного напыления (описанным ранее [2]) на подложку в виде пластинки слюды. Растворы CdSe/ZnS КТ типа ядро/оболочка в толуоле приобретены у NanoBest Corp. (Evident technologies – www.nanobest.co.kr) и впоследствии сольубилизированы с использованием цистеина¹.

¹ Способ модификации поверхности наночастиц CdSe/ZnS: пат. 17735 ВУ, МПК6 C09K11/88, В82В3/00, МПК11 В82У 15/00 / Н. Д. Стрекаль, С. А. Маскевич; заяв. ГрГУ им. Я. Купалы; заявл. 04.05.2011; опубл. 30.12.2013 // Афіцыйны бюл. Нац. цэнтра інтэлектуал. уласнасці. – 2013. – № 6. – С. 107.

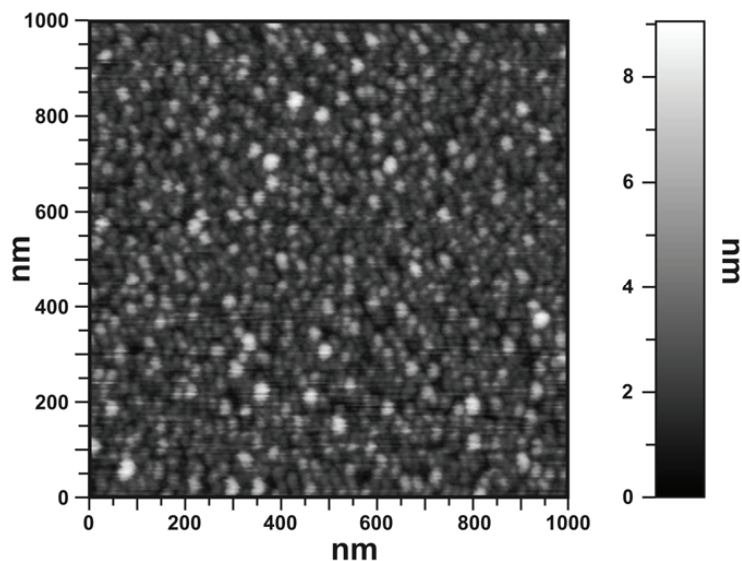


Рис. 1. Изображение АСМ-поверхности ПП серебра

Fig. 1. AFM image of the plasmonic silver film

Спектры экстинкции и зеркального отражения были зарегистрированы спектрофотометром Specord-200 UV-VIS (Carl Zeiss, Германия). Спектры фотолюминесценции КТ регистрировались КР спектрометром ДФС-52 (ЛОМО, С.-Петербург, Россия), оснащенный аргоновым лазером (Omnichrome, США). Мощность лазерного излучения на образце составляла 4 мВт (длина волны возбуждающего света 488 нм). При проведении экспериментов фотодеструкции и фотодесорбции образцов не наблюдалось. АСМ-изображения были зарегистрированы на воздухе с использованием микроскопа Nanotechnology P4 AFM/STM. Используемые кантилеверы (Si_3N_4) имели коэффициент жесткости 0,4 Н/м и зонды пирамидальной формы с радиусом 10 нм.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 представлено АСМ-изображение поверхности ПП серебра. Средний диаметр в латеральной плоскости (около 20 нм) больше, чем средняя высота серебряных частиц (около 3,2 нм). ПП серебра была напылена на половину слюдяной пластины, вторая половина поверхности пластины использовалась в качестве образца сравнения.

Статистический анализ размеров частиц и расстояний между ними на АСМ-изображении показывает, что ПП серебра являются сплошными с наличием нерегулярных наноразмерных дефектов в виде разрывов и выступов, распределенных в широком диапазоне размеров и форм. Эти данные согласуются с результатами анализа спектров поглощения ПП серебра света при различных поляризациях. Нами было показано [6; 7], что в ПП под действием падающей световой волны возбуждаются локализованные поверхностные плазмоны (ЛПП), а при определенных углах падения p -поляризованного света – поверхностные плазмон-поляритоны (ППП). ЛПП могут затухать путем возбуждения ППП [8]. Этот факт приводит к значительному усилению рассеяния света пленкой, если частота ППП и резонансная частота ЛПП близки друг другу [8].

Сопоставление АСМ-изображений ПП серебра и соответствующих им спектров поглощения позволяет утверждать, что достаточно различные полосы плазмонных резонансов формируются статистически похожими наборами частиц, и, наоборот, статистически отличающимися наборами частиц могут формироваться практически одинаковые спектры поглощения. Известно, что максимум плазмонного резонанса смещается в коротковолновую область с уменьшением размеров наночастиц. Однако серебряные наночастицы размером меньше 12 нм вплоть до размеров 2 нм [9] демонстрируют сильный сдвиг плазмонного резонанса в длинноволновую область. В нашем случае среднестатистические размеры зерен серебра по высоте на ПП оказываются сравнимы с размерами КТ, для которых реализована нулевая спектральная отстройка (рис. 2).

Рисунок 2 представляет значение относительной интенсивности флуоресценции как отношение интенсивностей для КТ, адсорбированных на поверхность ПП серебра $I_{\text{ППС}}$ и на чистую

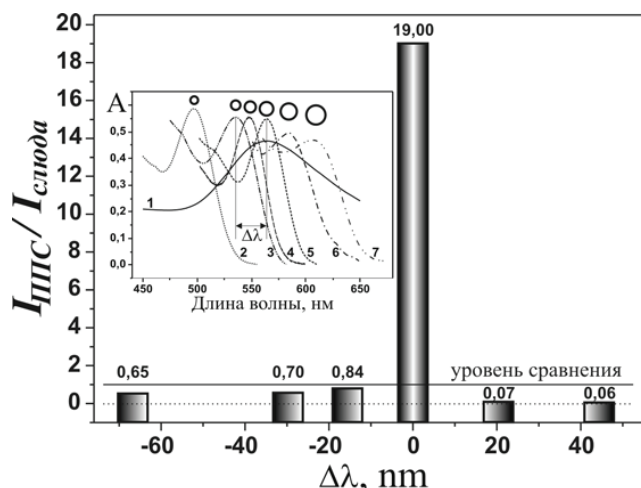


Рис. 2. Отношение интенсивностей флуоресценции КТ, нанесенных на ПП серебра и слюда при различных значениях величины спектральной отстройки $\Delta\lambda$ (длина волны лазерного возбуждения $\lambda_{\text{возб}} = 488$ нм). На вставке – спектры экстинкции ПП серебра и КТ различных размеров (см. пояснения в тексте)

Fig. 2. Fluorescence intensity ratio of nanocrystals deposited on plasmonic films of silver and mica at different spectral detuning $\Delta\lambda$ (laser excitation wavelength $\lambda_{\text{exc}} = 488$ nm). The insert shows the extinction spectra of plasmonic silver films and the different-size nanocrystals (see the explanations in the text)

поверхность слюды (образца сравнения) $I_{\text{сл}}$ для различных значений параметра спектральной отстройки $\Delta\lambda$. В представленном наборе КТ имеются такие, для которых параметр спектральной отстройки $\Delta\lambda = 0$ (вставка на рис. 2). Только для этих КТ наблюдается усиление сигнала флуоресценции (по отношению к образцу сравнения) в 19 раз.

На вставке к рис. 2 изображены спектры экстинкции ПП серебра (спектр 1) и серии гидрофильных CdSe/ZnS КТ различных размеров (спектры 2–7) в водных растворах. Согласно паспортным данным, предоставленным фирмой NanoBest Corp., наночастицы CdSe/ZnS характеризуются следующими значениями среднестатистических размеров: 2,1 нм (рис. 2, спектр 2 на вставке), 2,4 нм (рис. 2, спектр 3 на вставке), 2,6 нм (рис. 2, спектр 4 на вставке), 3,2 нм (рис. 2, спектр 5 на вставке), 4,0 нм (рис. 2, спектр 6 на вставке) и 5,2 нм (рис. 2, спектр 7 на вставке).

В качестве характеристического параметра спектральной отстройки выбрана величина $\Delta\lambda = \lambda_{\text{ЛПП}} - \lambda_{\text{ex}}$, обозначенная на вставке к рис. 2. Длина волны λ_{ex} соответствует полосе первого экситонного перехода $1S_e - 1S_{3/2h}$ в ядре CdSe на длинноволновом краю спектра экстинкции КТ. Длина волны $\lambda_{\text{ЛПП}}$ соответствует положению максимума полосы резонансного возбуждения ЛПП для ПП серебра. ПП серебра имеет широкую плазмонную полосу, которая формируется коллективным откликом металлических частиц, распределенных по размерам и формам в широком диапазоне. Нанометровая шероховатость пленки представлена в виде системы более мелких частиц (или их частей). По этой причине кроме спектральной отстройки (интегрального параметра), определяющего условия резонанса, необходимо учитывать соотношение между размерами частиц и расстояний между ними (дифференциальный параметр).

Наблюдаемый на рис. 2 эффект является, на первый взгляд, весьма неожиданным, так как во многих публикациях сообщается, что при адсорбции на металлических субстратах имеет место значительное тушение флуоресценции хромофоров. Однако ни в одной из опубликованных ранее работ не был достигнут результат равенства нулю введенной нами спектральной отстройки при том или ином спектральном перекрытии для полос возбуждения ЛПП и поглощения хромофоров. Значительное (но не полное) тушение действительно наблюдается для всех наборов КТ, контактирующих с поверхностью ПП при ненулевом значении $\Delta\lambda$ (вставка на рис. 2). В исключительном случае равенство нулю параметра спектральной отстройки ПП серебра можно рассматривать как флуоресцентно-активные по отношению к данным оранжевым CdSe/ZnS КТ выбранного размера (диаметром 3,2 нм как указано в спецификации NanoBest Corp.). Для КТ других различных размеров с параметром спектральной отстройки не равной нулю сигнал флуоресценции частично потушен (рис. 2).

С другой стороны, наблюдаемый нами эффект не противоречит известному факту о том, что наиболее эффективное усиление флуоресценции вблизи плазмонных структур достигается для молекул с низким квантовым выходом [10]. Действительно, процесс сольюбилизации и переноса КТ в водные растворы сопровождается значительным падением квантового выхода флуоресценции, но в равной степени для КТ всех размеров, в то время как значительное усиление флуоресценции наблюдается лишь для КТ, характеризующихся нулевой спектральной отстройкой (рис. 2). Ранее нами аналогичное явление усиления флуоресценции при осаждении на поверхность плазмонной пленки [2] наблюдалось для синтетического производного антрахинона – митоксантрона, являющегося органическим хромофором с низким квантовым выходом (около 0,1 %) также при нулевом значении спектральной отстройки. Таким образом, нулевая спектральная отстройка и низкий квантовый выход флуоресценции являются необходимым условием в усилении флуоресценции как для молекул, так и для КТ при их адсорбции на поверхность плазмонных субстратов.

Флуоресцентные изображения КТ (в нашем случае составляющие около 60 нм и соответствующие размеру апертуры зонда), адсорбированных на ПП, полученных с использованием СБОМ [11], позволяют обнаружить их излучение в ближнем поле. СБОМ изображения КТ на образце сравнения (сланяной подложке) и на других флуоресцентно неактивных ПП (с ненулевым значением параметра спектральной отстройки) флуоресценции КТ не фиксируют.

Обзор наиболее подходящих физических приближений в нанопотонике привел нас к квантовой концепции «одетого» фотона, разработанной [5] и успешно примененной к нанопотонным технологиям [12; 13] М. Отсу. Физическая модель обмена виртуальными («одетыми») фотонами между наночастицами, находящимися в тесном контакте, может быть рассчитана с помощью соответствующих лагранжианов [14] методом диаграмм Фейнмана [14]. Виртуальный фотон в области ближнего поля, освещаемой КТ, может быть перенесен на плазмонную наночастицу приблизительно таких же размеров в течение очень короткого промежутка времени. Взаимодействие между двумя наночастицами обусловлено потенциалом Юкавы $\exp(-r/a)r^{-1}$, который математически представляет локализацию оптического ближнего поля вокруг наноразмерной частицы. Его длина затухания a имеет смысл размера частиц, что означает, что степень локализации оптического ближнего поля приблизительно равна размеру частиц, а «одетый» фотон локализован на поверхности наночастицы (рис. 3).

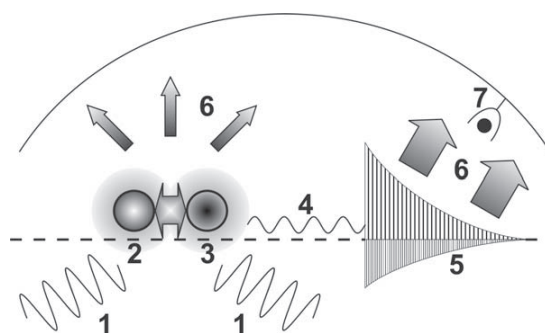


Рис. 3. Модель взаимодействия света (1) с КТ (2) и плазмонной частицей (3) на поверхности плазмонной пленки серебра в ближнем поле посредством обмена виртуальным фотоном, возбуждения (4) поверхностных плазмон-поляритонов (5) и переизлучения света в дальнее поле (6), регистрируемое фотодетектором (7)

Fig. 3. Model of interaction of light (1) with nanocrystals (2) and plasmonic particle (3) on the surface of the plasmonic film silver in the near field through the virtual photon exchange, excitation (4) of surface plasmon-polaritons (5) and light re-radiation into the far field (6), registered by photodetector (7)

Энергия «одетого» фотона больше, чем у свободного фотона из-за вклада материальной энергии возбуждения. Кажущееся нарушение закона сохранения энергии в соответствии с соотношением неопределенностей Гейзенберга можно объяснить флуктуацией энергии ΔE оптического ближнего поля в течение ультракороткого времени Δt . Вследствие этого в плазмонной пленке могут возбуждаться распространяющиеся плазмон-поляритоны, возбуждение которых непосредственно полем падающей световой волны невозможно из-за недостаточной величины ее мо-

мента импульса. Плазмон-поляритоны имеют светоподобную природу и могут быть зарегистрированы как рассеянный свет детектором в дальнем поле (рис. 3). Схема регистрации излучения в дальнем поле предполагает, таким образом, наличие второй, а именно плазмонной наночастицы с большим эффективным сечением рассеяния вблизи КТ (рис. 3) и может быть реализовано с использованием плазмонных пленок серебра.

Концепция «одетого» фотона теоретически была развита в предположении, что конечная наносистема описывается многополярным гамильтонианом квантовой электродинамики в кулоновской калибровке [13]. Операторы рождения и уничтожения ОФ выражаются в виде суммы операторов реального фотона и пары электрон–дырка в КТ. После некоторого унитарного преобразования и простых вычислений операторы уничтожения и рождения соответственно выражаются как

$$\tilde{a}_{\vec{k}\lambda} = a_{\vec{k}\lambda} - iN_{\vec{k}} \sum_{\substack{\alpha > F \\ \beta < F}} \{ \rho_{\beta\alpha\lambda}^*(\vec{k}) A_{\alpha\beta}^* + \rho_{\alpha\beta\lambda}(\vec{k}) A_{\alpha\beta} \},$$

$$\tilde{a}_{\vec{k}\lambda}^* = a_{\vec{k}\lambda}^* + iN_{\vec{k}} \sum_{\substack{\alpha > F \\ \beta < F}} \{ \rho_{\beta\alpha\lambda}(\vec{k}) A_{\alpha\beta}^* + \rho_{\alpha\beta\lambda}(\vec{k}) A_{\alpha\beta} \},$$

где \vec{k} – это волновое число свободного фотона; λ – поляризация свободного фотона; $N_{\vec{k}}$ – постоянная нормировки, α и β представляют собой электронные энергетические состояния выше и ниже уровня энергии Ферми F ; $(a_{\vec{k}\lambda}, \tilde{a}_{\vec{k}\lambda}^*)$ и $(A_{\alpha\beta}, A_{\alpha\beta}^*)$ являются операторами уничтожения и рождения свободного фотона и пары электрон–дырка соответственно, и $\rho_{\beta\alpha\lambda}(\vec{k})$ является преобразованием Фурье пространственного распределения матричного элемента перехода; $\rho_{\beta\alpha\lambda}(\vec{r})$ – то же для нанометровой частицы. На основании модели «одетого» фотона, взаимодействие между частицами нанометрового диапазона может быть просто описано эмиссией, поглощением и рассеянием ОФ, что удовлетворяет интуитивной физической картине оптического взаимодействия в ближней зоне между двумя наночастицами. Если взаимодействие носит резонансный характер, то распространение света в дальнее поле описывается сферической волновой функцией вида $\exp(-ir/a)r^{-1}$, которая соответствует свободному фотону или обычному, распространяющемуся полю.

Таким образом, «одетые» фотоны выступают посредниками взаимодействия между наночастицами, расположенными вблизи друг от друга. Весьма специфической особенностью такого ближнего поля является то, что размеры его локализации равны размерам частиц и не зависят от длины волны падающего распространяющегося света. Взаимодействие наночастиц посредством «одетых» фотонов приводит к рассеянию свободных фотонов в дальнее поле.

Концепция «одетого» фотона требует не только одинаковых размеров частиц, но и расстояний между ними, сравнимых с этими размерами. Только при указанных условиях свободный фотон эффективно «одевается» в энергию вещества (материи). Как и в случае гигантского комбинационного рассеяния (ГКР), число ПКИ значительно меньше количества КТ по данным СБОМ [11]. Из-за распределения расстояний между частицами только для некоторых из них выполняется условие соответствия размеров и расстояний, они являются флуоресцентно активными или активными в формировании ПКИ. Несмотря на малое количество флуоресцирующих ПКИ, может быть получено значительное усиление излучения. Кроме того, фурье-преобразование $\rho_{\beta\alpha\lambda}(\vec{k})$ матричного элемента перехода может содержать информацию о частотах фотонных состояний в КТ или спектре колебательных состояний для органического хромофора, что по всей видимости, можно использовать для известного эффекта модуляции спектра ГКР набором колебательных частот хромофора.

Закключение. Технология вакуумного напыления позволяет получить плазмонные пленки с распределением плазмонных частиц по размерам, которое обеспечивает подстройку плазмонных резонансов. При иммобилизации квантовых точек на таких пленках с учетом набора требований, перечисленных ниже, можно получить весьма тонкий эффект локализации и усиления электромагнитного поля в определенных точках на плазмонных квантовых излучателях. Набор требований к технологии получения подобных излучателей, таким образом, можно сформулировать следующим образом:

наличие металлических частиц или дефектов (шероховатостей) на их поверхности того же размера, что и квантовые точки;

расстояния между двумя типами частиц должно быть не больше, чем их размеры, что обеспечивается иммобилизацией хромофоров непосредственно на плазмонную пленку;

совпадение длины волны электронного возбуждения плазмонных систем с длиной волны поглощения, характеризующей адсорбированную систему (нулевое значение параметра спектральной отстройки);

релаксация энергии «одетых» фотонов из плазмонных квантовых излучателей в дальнее поле осуществляется посредством излучающих поверхностных плазмон-поляритонов.

В рамках этой концепции ключевую роль играют размеры наночастиц, а эффективный обмен виртуальными фотонами может происходить только на расстояниях, сравнимых с их размерами и не превышающих 100 нм. Флуоресцентно-активные центры на поверхности плазмонных пленок формируются наночастицами размерами в несколько нанометров в диаметре и малыми металлическими частицами таких же размеров. Каналы переноса излучения из ближнего в дальнее оптическое поле включают как плазмонные частицы серебра больших размеров, которые характеризуются более высоким сечением рассеяния, так и рассеяние плазмон-поляритонов.

Выполнение всех четырех упомянутых условий необходимо для регистрации усиления флуоресценции плазмонных квантовых излучателей в дальнем поле, но только первые три определяют их детектирование в ближнем поле. Ближайшая перспектива развития нанопотонных элементов связана с технологиями получения квантовых точек и плазмонных субстратов с требуемыми свойствами.

Помимо учета взаимодействия света с наночастицами в ближнем поле, которое должно определять матричный элемент перехода, необходимо также учитывать возможную модификацию плотности конечных состояний, как это следует из золотого правила Ферми для вероятности квантовых процессов. Кроме того, необходимо учитывать эффект модификации плотности фотонных состояний [15]. Последовательное построение квантовой модели «одетого» фотона с учетом локальной плотности состояний является предметом наших дальнейших исследований.

Благодарности. Работа выполнена при поддержке Министерства образования Республики Беларусь («Электроника и фотоника» 1.2.02; «Конвергенция» 3.2.08) и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант Ф18Р-314). Авторы признательны Д. С. Филимоненко за проведение экспериментов с использованием СБОМ и И. Ф. Свекло за поддержку исследований методом АСМ.

Acknowledgements. This work was supported by the Ministry of Education of the Republic of Belarus (“Electronics and Photonics” 1.2.02; “Convergence” 3.2.08) and the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (grant Ф18Р-314). The authors are grateful to D. S. Filimonenko for conducting experiments using SNOM and I. F. Sveklo for supporting research using the AFM method.

Список использованных источников

1. Competition between Local Field Enhancement and Nonradiative Resonant Energy Transfer in the Linear Absorption of a Semiconductor Quantum Dot Coupled to a Metal Nanoparticle / X. Liu [et al.] // *J. Phys. Chem. C*. – 2016. – Vol. 120, N 32. – P. 18220–18227. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b03637>
2. Selective enhancement of Raman or fluorescence spectra of biomolecules using specifically annealed thick gold films / N. Strekal [et al.] // *Biopolymers*. – 2000. – Vol. 57, N 6. – P. 325–328. [https://doi.org/10.1002/1097-0282\(2000\)57:6%3C325::aid-bip10%3E3.0.co;2-7](https://doi.org/10.1002/1097-0282(2000)57:6%3C325::aid-bip10%3E3.0.co;2-7)
3. Enhanced Luminescence of CdSe Quantum Dots on Gold Colloids / O. Kulakovich [et al.] // *Nano Lett.* – 2002. – Vol. 2, N 12. – P. 1449–1452. <https://doi.org/10.1021/nl025819k>
4. Geddes, C. D. *Reviews in Plasmonics* / C. D. Geddes. – New York: Springer-Verlag, 2010. – 334 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-0884-0>
5. Ohtsu, M. *Progress in Nanophotonics 1* / M. Ohtsu // *Nano-Optics and Nanophotonics*. – Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2011. – 238 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-17481-0>
6. Features of the Secondary Emission Enhancement Near Plasmonic Gold Film / N. D. Strekal [et al.] // *Plasmonics*. – 2008. – Vol. 4, N 1. – P. 1–7. <https://doi.org/10.1007/s11468-008-9063-1>
7. Стрекаль, Н. Д. Размерный эффект в формировании спектров вторичного свечения хромофоров вблизи поверхности с плазмонными свойствами / Н. Д. Стрекаль // *Докл. Нац. акад. наук Беларуси*. – 2014. – Т. 58, № 2. – С. 50–53.
8. Shchegrov, A. V. Scattering of Surface Plasmon Polaritons by a Circularly Symmetric Surface Defect / A. V. Shchegrov, I. V. Novikov, A. A. Maradudin // *Phys. Rev. Lett.* – 1997. – Vol. 78, N 22. – P. 4269–4272. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.78.4269>
9. Reversing the size-dependence of surface plasmon resonances / S. Peng [et al.] // *PNAS*. – 2010. – Vol. 107, N 33. – P. 14530–14534. <https://doi.org/10.1073/pnas.1007524107>
10. The enhancement of Raman scattering, resonance Raman scattering, and fluorescence from molecules adsorbed on a rough silver surface / D. A. Weitz [et al.] // *J. Chem. Phys.* – 1983. – Vol. 78, N 9. – P. 5324–5338. <https://doi.org/10.1063/1.445486>
11. Formation of the hot spots by CdSe/ZnS nanocrystals and metal nanoparticles and their detection by near-field optical microscopy and far-field fluorescence / V. F. Askirka [et al.] // *XV International Conference on Quantum Optics and Quantum Information: Book of abstracts*. – Minsk, 2017. – P. 80–81.

12. Ohtsu M. *Dressed Photons: Concepts of Light-Matter Fusion Technology*. – Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2014. – 324 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-39569-7>
13. Near-field optical potential for a neutral atom / K. Kobayashi [et al.] // *Phys. Rev. A*. – 2001. – Vol. 63, N 1. P. 013806. <https://doi.org/10.1103/physreva.63.013806>
14. Nguyen, V. H. Quantum field theory of interacting plasmon–photon system / V. H. Nguyen, B. H. Nguyen // *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* – 2015. – Vol. 6, N 2. – P. 025010. <https://doi.org/10.1088/2043-6262/6/2/025010>
15. Gaponenko, S. V. Effects of Photon Density of States on Raman Scattering in Mesoscopic Structures / S. V. Gaponenko // *Phys. Rev. B*. – 2002. – Vol. 65, N 14. – P. 140303(R). <https://doi.org/10.1103/physrevb.65.140303>

References

1. Liu X., Yue Q., Yan T., Li J., Yan W., Ma J., Zhao C., Zhang X. Competition between Local Field Enhancement and Non-radiative Resonant Energy Transfer in the Linear Absorption of a Semiconductor Quantum Dot Coupled to a Metal Nanoparticle. *Journal of Physical Chemistry C*, 2016, vol. 120, no. 32, pp. 18220–18227. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b03637>
2. Strekal N., Maskevich A., Maskevich S., Jardillier J.-C., Nabiev I. Selective enhancement of Raman or fluorescence spectra of biomolecules using specifically annealed thick gold films. *Biopolymers*, 2000, vol. 57, no. 6, pp. 325–328. [https://doi.org/10.1002/1097-0282\(2000\)57:6%3C325::aid-bip10%3E3.0.co;2-7](https://doi.org/10.1002/1097-0282(2000)57:6%3C325::aid-bip10%3E3.0.co;2-7)
3. Kulakovich O., Strekal N., Yaroshevich A., Maskevich S., Gaponenko S., Nabiev I., Woggon U., Artemyev M. Enhanced Luminescence of CdSe Quantum Dots on Gold Colloids. *Nano Letters*, 2002, vol. 2, no. 12, pp. 1449–1452. <https://doi.org/10.1021/nl025819k>
4. Geddes C. D. *Reviews in Plasmonics*. New York, Springer-Verlag, 2010. 334 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-0884-0>
5. Ohtsu M. *Progress in Nanophotonics 1. Nano-Optics and Nanophotonics*. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 2011. 238 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-17481-0>
6. Strekal N. D., Kulakovich O. S., Askirka V. F., Sveklo I., Maskevich S. Features of the Secondary Emission Enhancement Near Plasmonic Gold Film. *Plasmonics*, 2008, vol. 4, no. 1, pp. 1–7. <https://doi.org/10.1007/s11468-008-9063-1>
7. Strekal N. D. Dimensional effect in the formation of secondary chromophore fluorescence spectra near the surface with plasmonic properties. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2014, vol. 58, no. 2, pp. 50–53 (in Russian).
8. Shchegrov A. V., Novikov I. V., Maradudin A. A. Scattering of Surface Plasmon Polaritons by a Circularly Symmetric Surface Defect. *Physical Review Letters*, 1997, vol. 78, no. 22, pp. 4269–4272. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.78.4269>
9. Peng S., McMahon J. M., Schatz G. C., Gray S. K., Sun Y. Reversing the size-dependence of surface plasmon resonances. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2010, vol. 107, no. 33, pp. 14530–14534. <https://doi.org/10.1073/pnas.1007524107>
10. Weitz D. A., Garoff S., Gersten J. I., Nitzan A. The enhancement of Raman scattering, resonance Raman scattering, and fluorescence from molecules adsorbed on a rough silver surface. *Journal of Chemical Physics*, 1983, vol. 78, no. 9, pp. 5324–5338. <https://doi.org/10.1063/1.445486>
11. Askirka V. F., Motevich I. G., Filimonenko D. S., Maskevich S., Strekal N. D. Formation of the hot spots by CdSe/ZnS nanocrystals and metal nanoparticles and their detection by near-field optical microscopy and far-field fluorescence *XV International Conference on Quantum Optics and Quantum Information, Book of abstracts*. Minsk, 2017, pp. 80–81.
12. Ohtsu M. *Dressed Photons: Concepts of Light-Matter Fusion Technology*. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 2014. 324 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-39569-7>
13. Kobayashi K., Sangu S., Ito H., Ohtsu M. Near-field optical potential for a neutral atom. *Physical Review A*, 2001, vol. 63, no. 1, pp. 013806. <https://doi.org/10.1103/physreva.63.013806>
14. Nguyen V. H., Nguyen B. H. Quantum field theory of interacting plasmon–photon system. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 2015, vol. 6, no. 2, pp. 025010. <https://doi.org/10.1088/2043-6262/6/2/025010>
15. Gaponenko S. V. Effects of Photon Density of States on Raman Scattering in Mesoscopic Structures. *Physical Review B*, 2002, vol. 65, no. 14, pp. 140303(R). <https://doi.org/10.1103/physrevb.65.140303>

Информация об авторах

Аскирка Валентин Федорович – магистр естественных наук, ст. преподаватель. Гродненский государственный университет им. Янки Купалы (ул. Ожешко, 22, 230023, Гродно, Республика Беларусь). E-mail: vaskirka@grsu.by.

Мотевич Инна Григорьевна – канд. физ.-мат. наук, доцент. Гродненский государственный университет им. Янки Купалы (ул. Ожешко, 22, 230023, Гродно, Республика Беларусь). E-mail: i.motevich@grsu.by.

Маскевич Сергей Александрович – д-р физ.-мат. наук, профессор, директор. Международный государственный экологический институт им. А. Д. Сахарова БГУ (ул. Долгобродская, 23/1, 220070, Минск, Республика Беларусь). E-mail: sergei.maskevich@gmail.com.

Стрекаль Наталья Дмитриевна – д-р физ.-мат. наук, профессор. Гродненский государственный университет им. Янки Купалы (ул. Ожешко, 22, 230023, Гродно, Республика Беларусь). E-mail: nat@grsu.by.

Information about the authors

Askirka Valiantsin Fedarovich – Master of natural sciences, Senior lecturer. Yanka Kupala State University of Grodno (22, Ozheshko Str., 230023, Grodno, Republic of Belarus). E-mail: vaskirka@grsu.by.

Motevich Inna Grigorjevna – Ph. D. (Physics and Mathematics), Associate professor. Yanka Kupala State University of Grodno (22, Ozheshko Str., 230023, Grodno, Republic of Belarus). E-mail: i.motevich@grsu.by.

Maskevich Sergei Aleksandrovich – D. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Director. International Sakharov Environmental Institute of the Belarusian State University (23/1, Dolgobrodskaya Str., 220070, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sergei.maskevich@gmail.com.

Strekal Natalia Dmitrievna – D. Sc. (Physics and Mathematics), Professor. Yanka Kupala State University of Grodno (22, Ozheshko Str., 230023, Grodno, Republic of Belarus). E-mail: nat@grsu.by.